

Carbohidratos

Tema 9

Cristina Díaz Oliva

Dpto Química Física Aplicada. Módulo 14-400b

cristina.oliva@uam.es



Universidad Autónoma
de Madrid



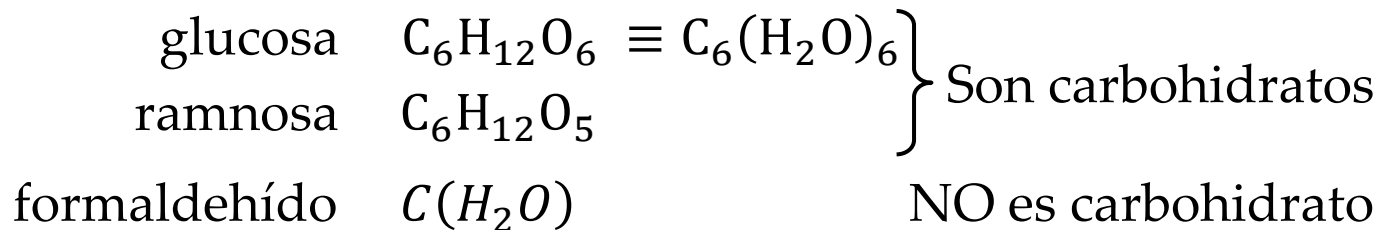
FACULTAD DE
CIENCIAS

Carbohidratos

- Clasificación.
- Configuración. Series D y L.
- Aldosas y Cetosas.
- Epímeros.
- Estructura cíclica de los monosacáridos.
 - Proyección de Haworth.
 - Piranosas y Furanosas.
 - Anómeros α y β .
- Derivados de carbohidratos.
 - Desoxiazúcares.
 - Aminoazúcares.
 - Glicósidos.
 - Disacáridos.

Carbohidratos

- Productos naturales que forman los tejidos animales y vegetales.
- Con función estructural (celulosa, quitina), energética (glucógeno, almidón) y precursora de otros sistemas biológicos.
- Sintetizados por las plantas, a partir de CO_2 y H_2O , en la fotosíntesis.
- Históricamente se denominan “hidratos de carbono”. Muchos tienen la fórmula $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$



- Se incluyen polihidroxialdehídos y polihidroxiacetonas de origen natural (animal o vegetal), sus derivados sintéticos (sorbitol) y compuestos que conducen a ellos por hidrólisis.

Clasificación

- Simples:
 - *Monosacáridos* (azúcares sencillos).

- Complejos:
 - *Disacáridos*: Formados por dos monosacáridos.
 - *Oligosacáridos*: De 3 a 10 monosacáridos.
 - *Polisacáridos*: Más de 10 monosacáridos.

Clasificación

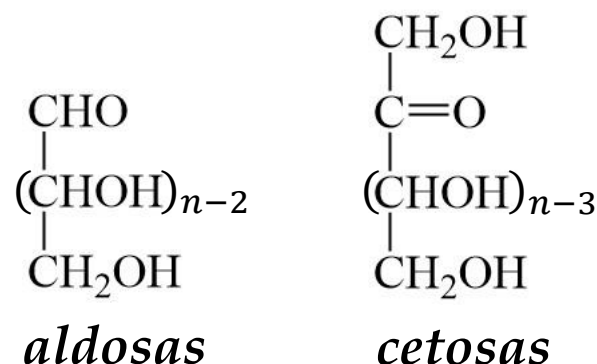
- Los monosacáridos se clasifican en función de:

- *Grupo funcional:*

- Aldosas
- Cetosas

- *Número de átomos de C:*

- Triosas: 3 átomos de C
- Tetrosas: 4 átomos de C
- Pentosas: 5 átomos de C
- Hexosas: 6 átomos de C



Aldopentosa: Aldosa con 5 átomos de C.

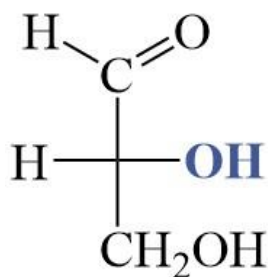
Cetohexosa: Cetosa con 6 átomos de C.

- *Configuración del C quiral más alejado del grupo funcional*

- Series D y L

Configuración. Series D y L

- Su configuración se establece tomando como referencia el gliceraldehído (aldotriosa).
- El último C quiral de los monosacáridos naturales tiene la misma configuración que el (+)-gliceraldehído.

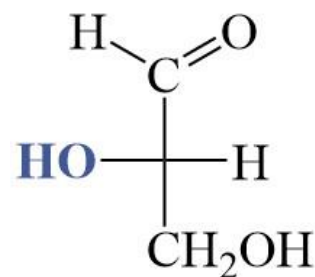


(R)-(+)-2,3-dihidroxipropanal

(D)-(+)-gliceraldehído

Serie D de los azúcares

OH a la derecha



(S)-(–)-2,3-dihidroxipropanal

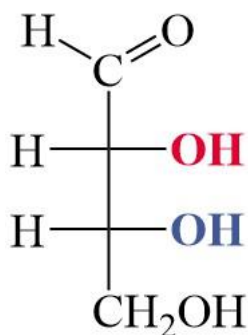
(L)-(–)-gliceraldehído

Serie L de los azúcares

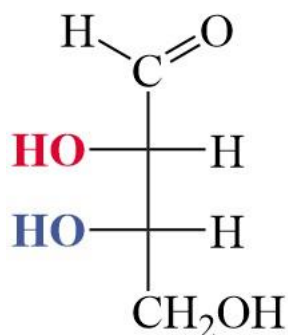
OH a la izquierda

Aldosas

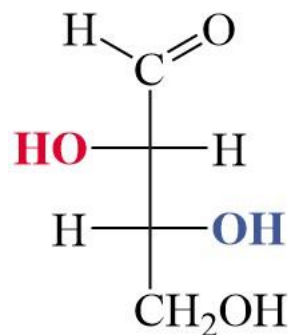
▣ Aldotetrosas



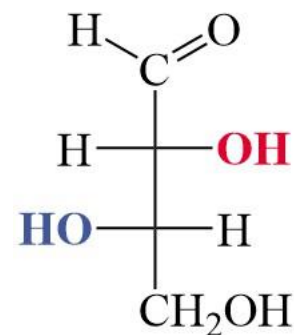
D-eritrosa



L-eritrosa



D-treosa

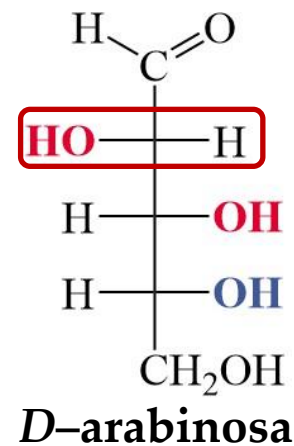
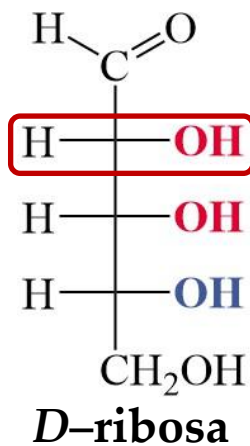
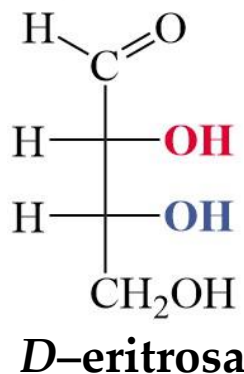


L-treosa

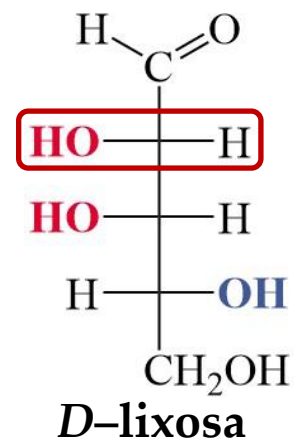
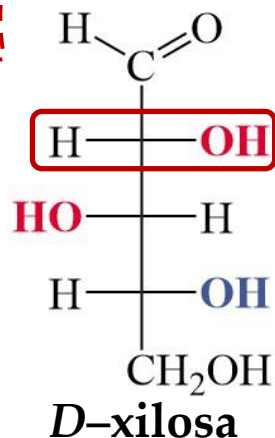
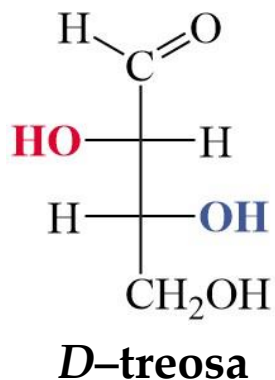
- Serie D: OH del último C* a la derecha.
- Serie L: OH del último C* a la izquierda.
- La serie L es la imagen especular de la serie D.
- D/L solo describe la configuración del último C quiral.
- D/L **NO** informa sobre la rotación específica.

Aldosas

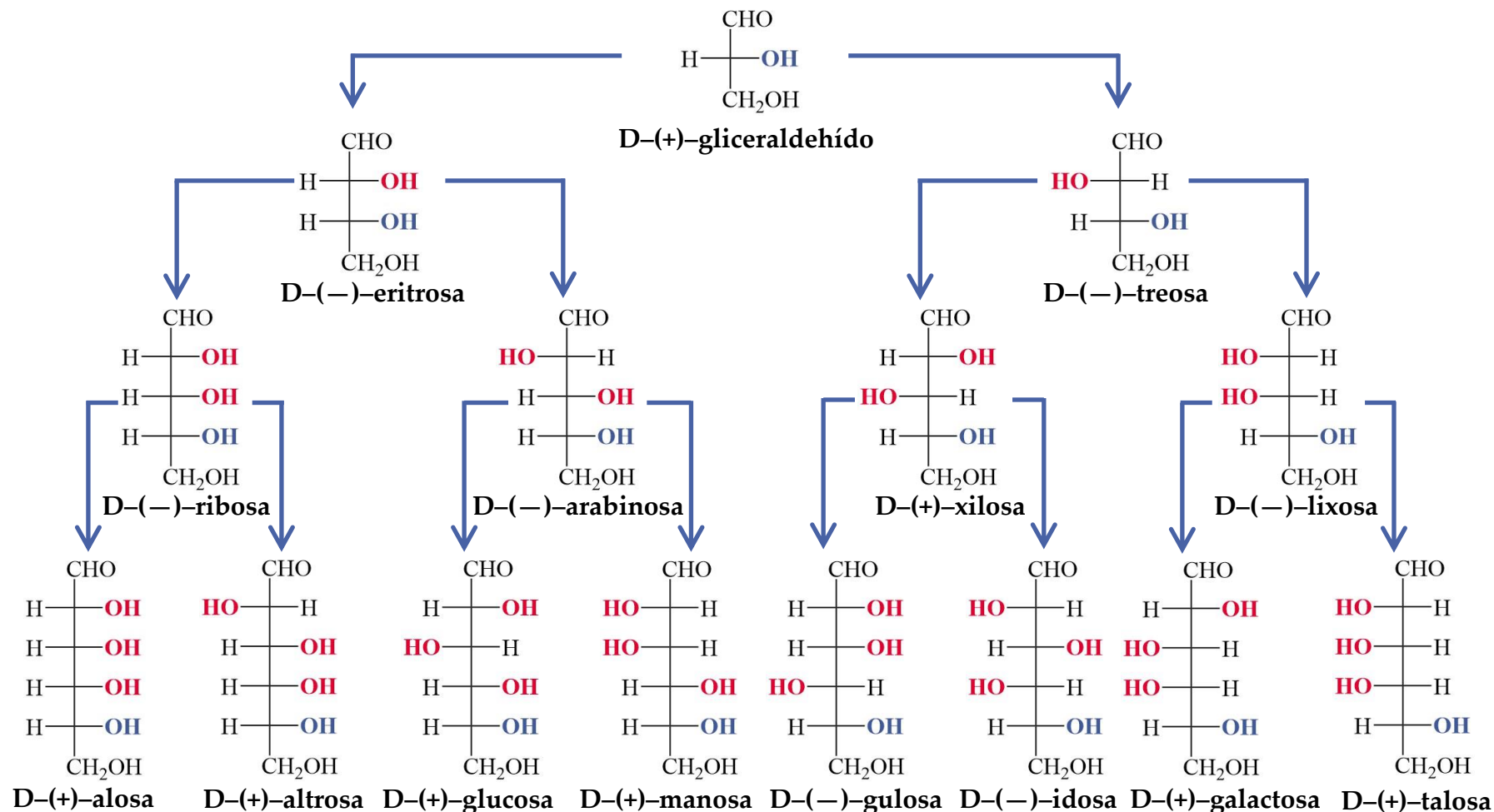
▣ Aldopentosas



Se añade un
nuevo C quiral

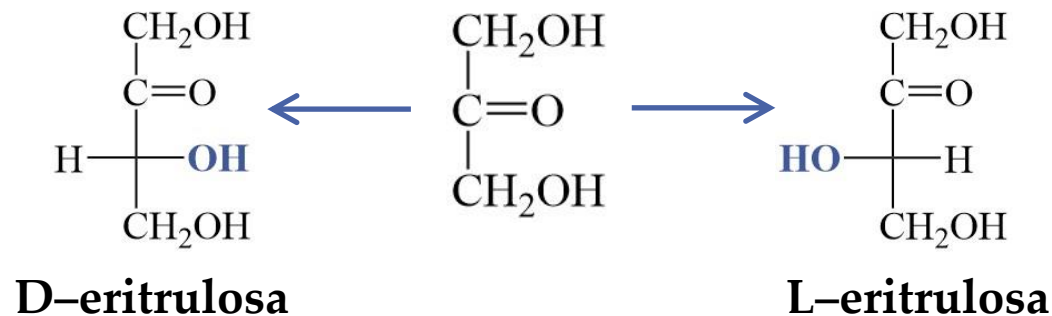


La familia de las D-aldosas



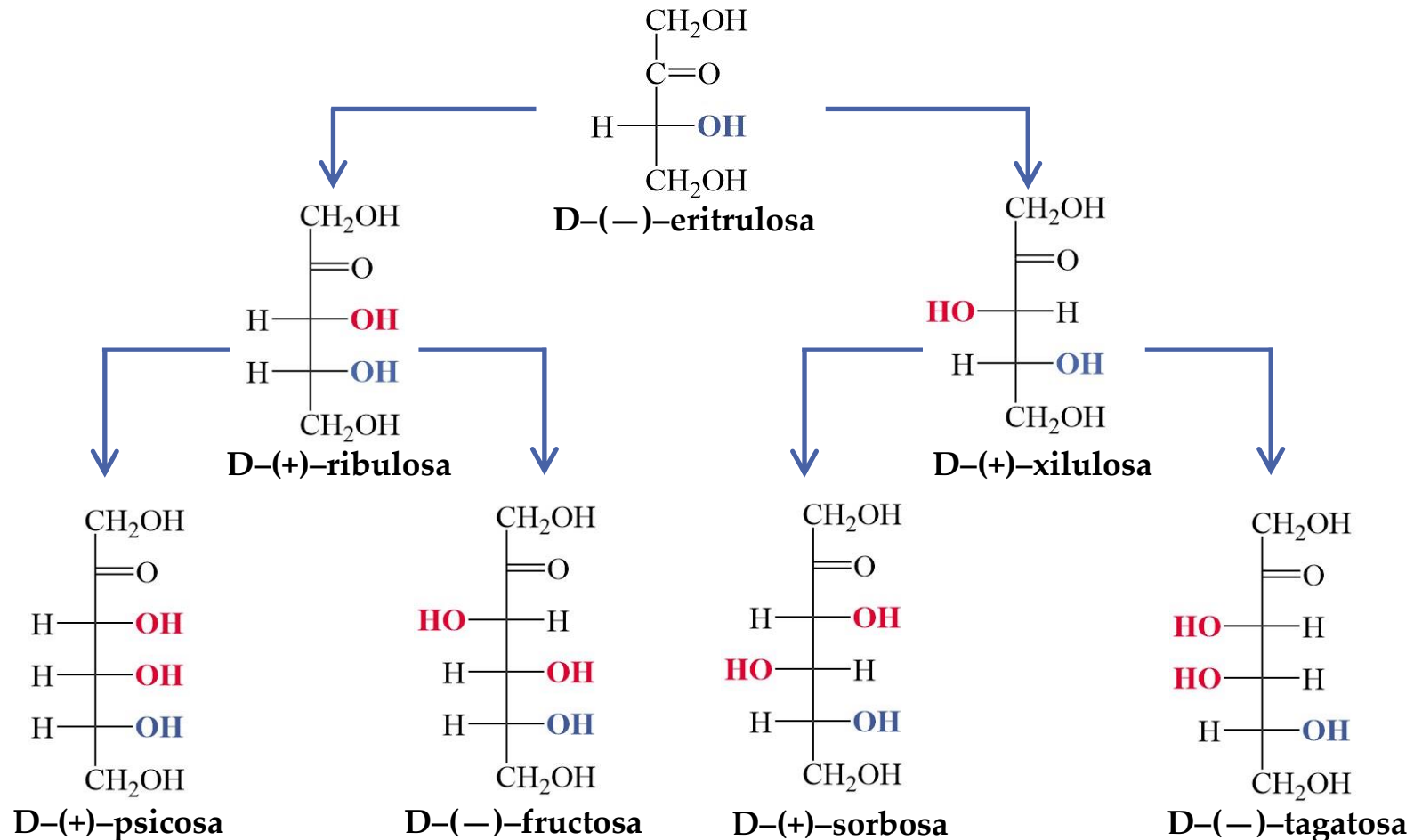
Cetosas

- Las que existen en la naturaleza tienen el grupo carbonilo en posición 2.
- Con un centro asimétrico menos que la aldosa de igual número de átomos de C, tiene la mitad de estereoisómeros.
- La más simple es la 1,3-dihidroxiacetona.



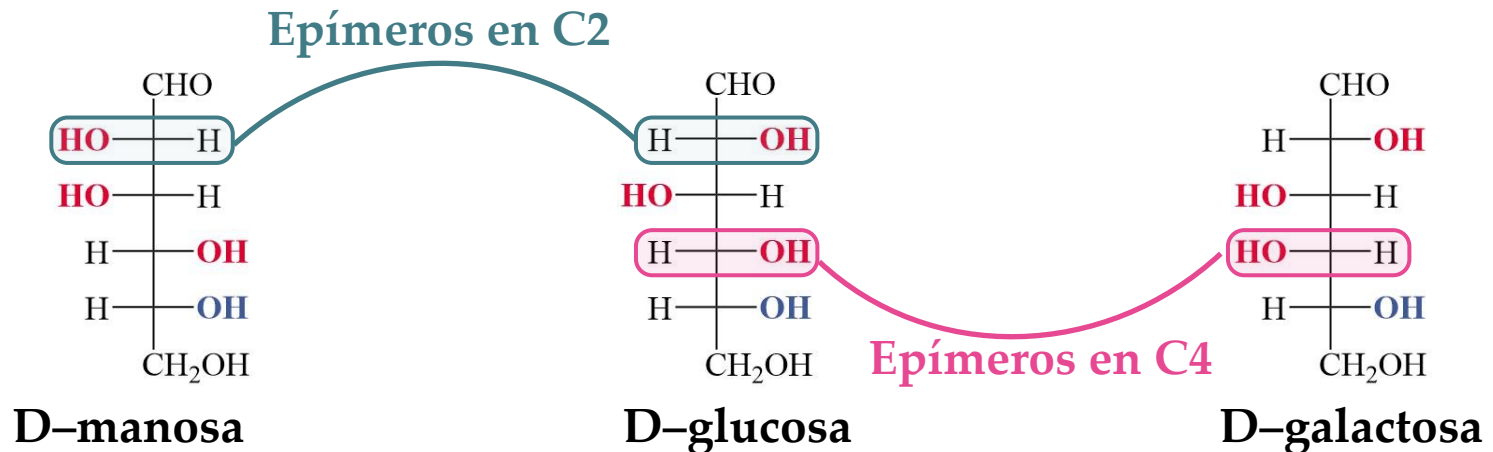
- La más importante es la D-(—)-fructosa.
 - Se encuentra libre en muchas frutas y en la miel.
 - Combinada con la glucosa forman la sacarosa.

La familia de las D-cetosas



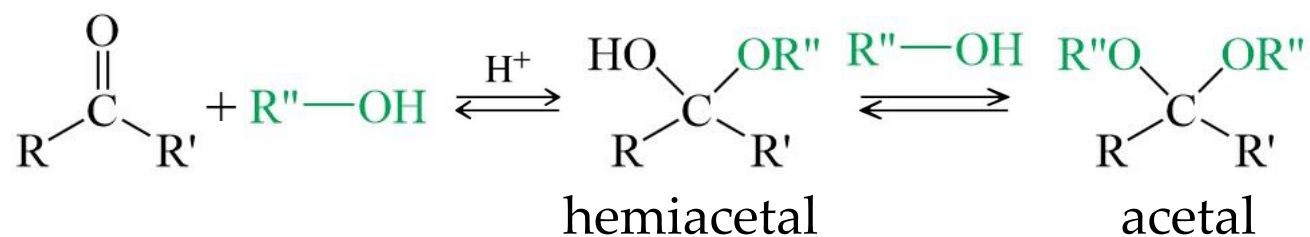
Epímeros

- Monosacáridos diastereómeros que difieren únicamente en la configuración de un estereocentro.
- Hay que especificar el átomo de C con distinta configuración.
 - Si no se especifica se asume que es el C2.

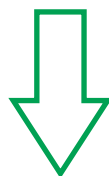


Estructura cíclica de los monosacáridos

■ *Hemiacetales cíclicos*



- Hemiacetales son inestables, raramente se aíslan.
- Cuando el C=O y el OH están en la misma molécula



Hemiacetales cíclicos

(los de 5 y 6 miembros son más estables que sus homólogos de cadena abierta)

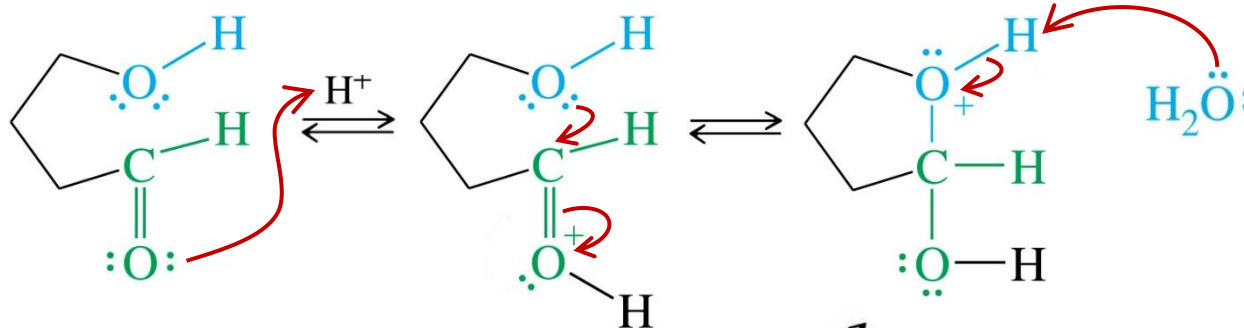
Estructura cíclica de los monosacáridos

■ Hemiacetales cíclicos

Mecanismo

Paso 1: Protonación

Paso 2: Adición del nucleófilo



Paso 3: Deprotonación

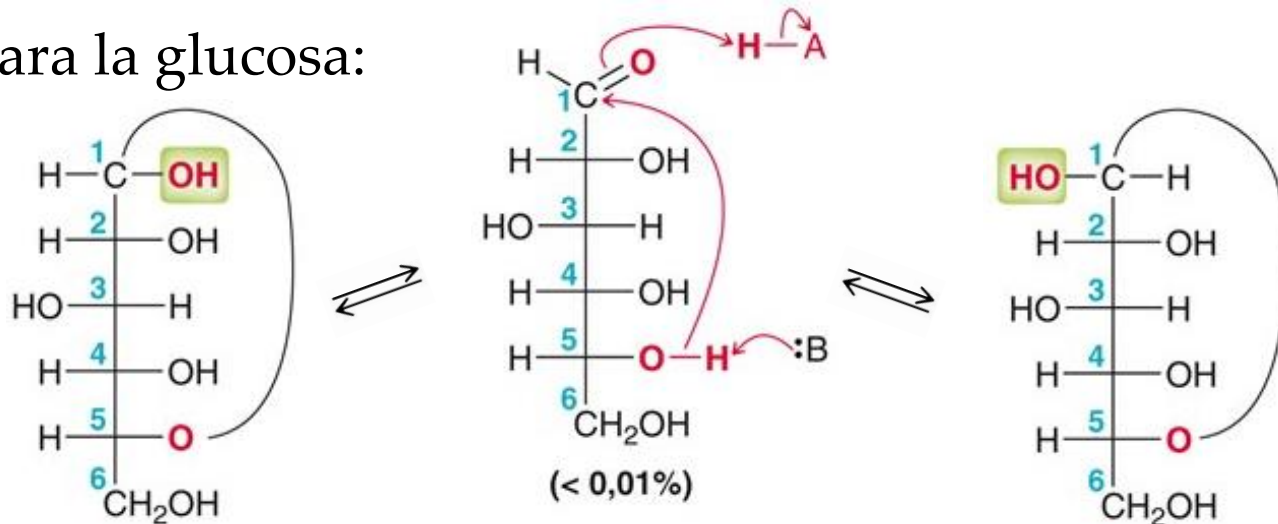
Procede del grupo OH

Procede del grupo CHO

Estructura cíclica de los monosacáridos

□ *Hemiacetales cíclicos*

- Para la glucosa:



- El C1 se convierte en un estereocentro. El OH puede estar a la derecha o a la izquierda.
- Se forman dos diastereómeros denominados *anómeros*.
- El C hemiacetálico (C1) se denomina C anomérico.

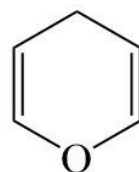
Estructura cíclica de los monosacáridos

□ *Hemiacetales cíclicos*

- Pueden ser de 5 o 6 eslabones.
 - Los de 5 se denominan *furanosas* (derivados del furano).
 - Los de 6 se denominan *piranosas* (derivados del pirano).

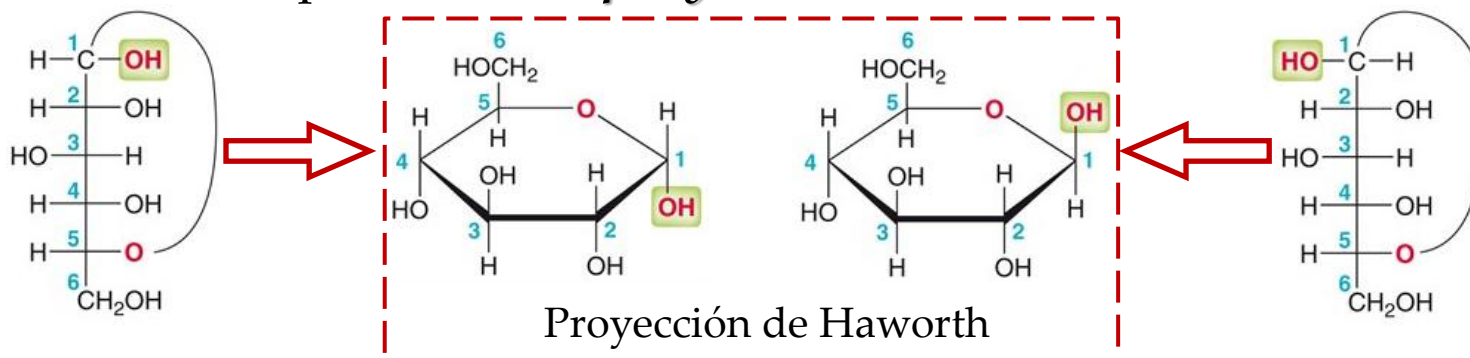


furano



pirano

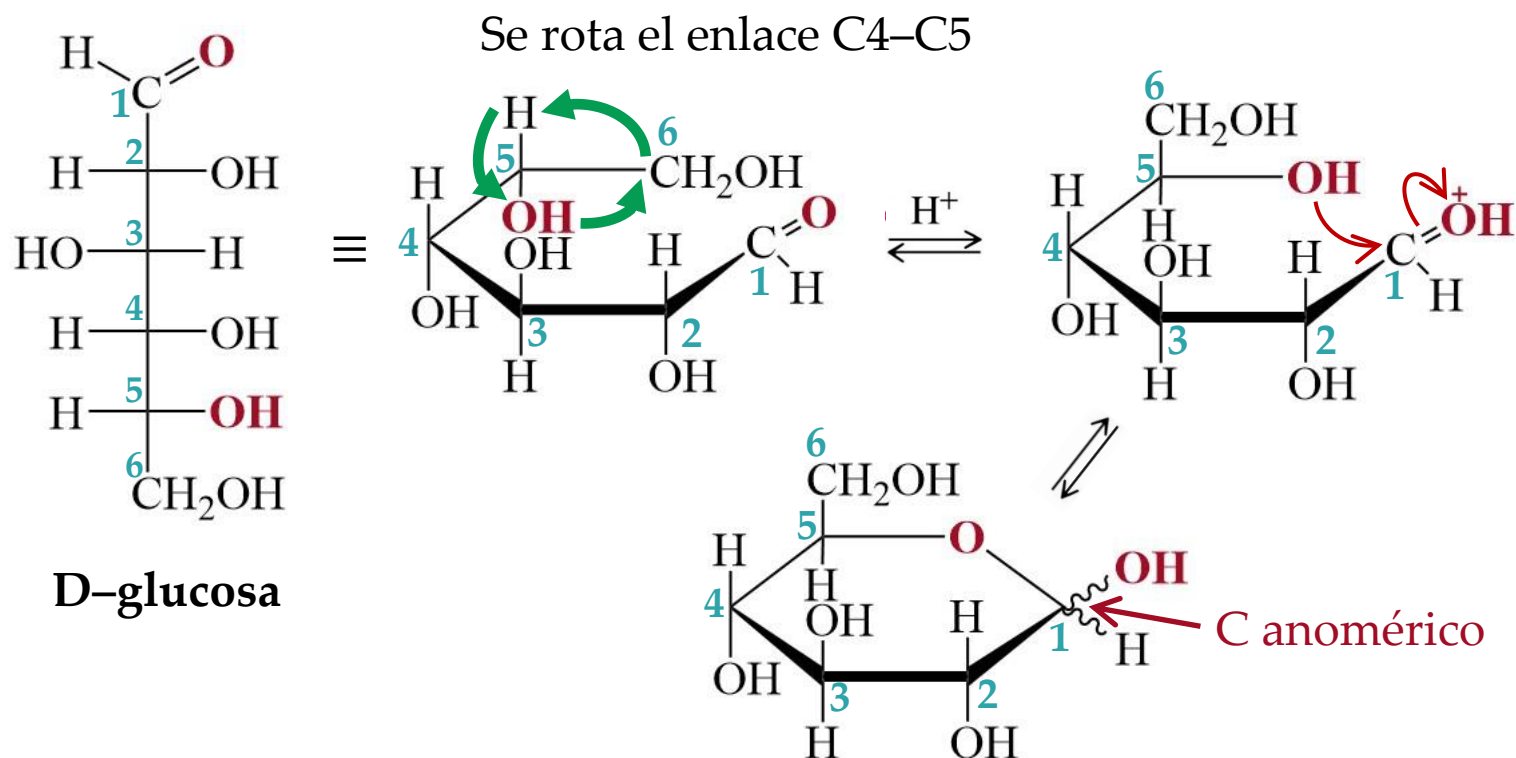
- Se suelen representar en *proyección de Haworth*.



Estructura cíclica de los monosacáridos

▣ *Proyección de Haworth. Piranosas*

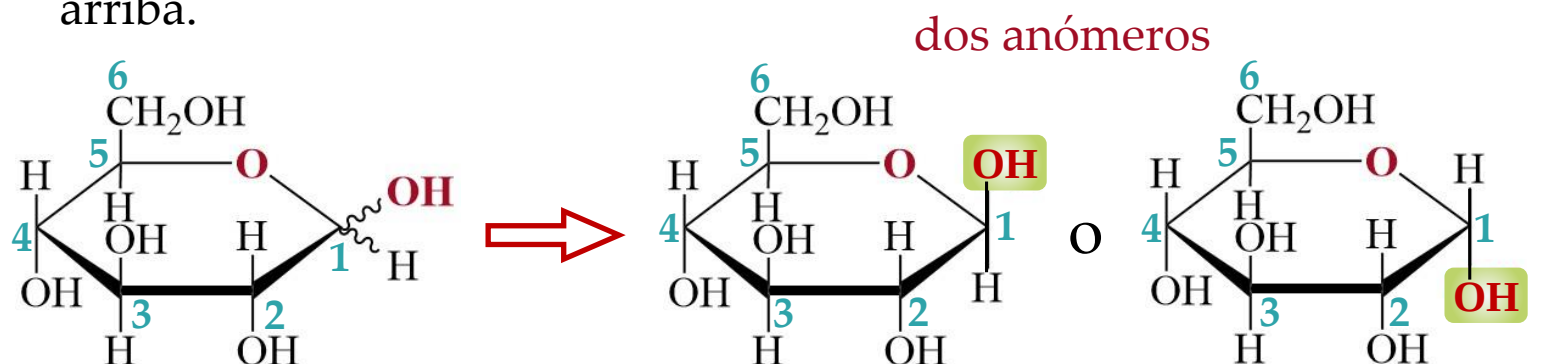
Los grupos a la derecha en Fischer se sitúan abajo en Haworth.



Estructura cíclica de los monosacáridos

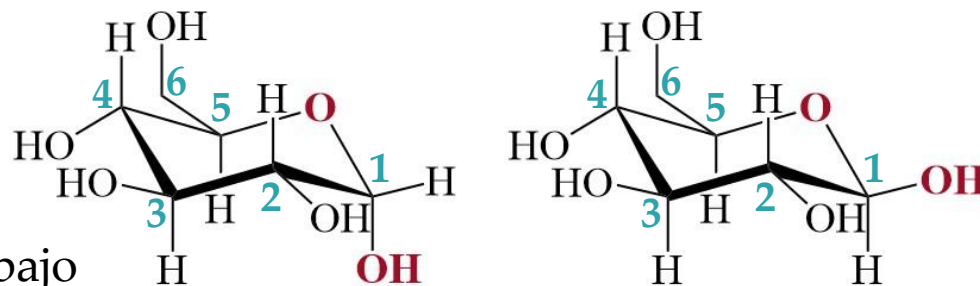
□ *Proyección de Haworth. Piranosas*

- Se representa con el O en la parte posterior derecha y el C1 a la derecha.
- Para los azúcares de la serie D, el grupo CH_2OH queda situado hacia arriba.



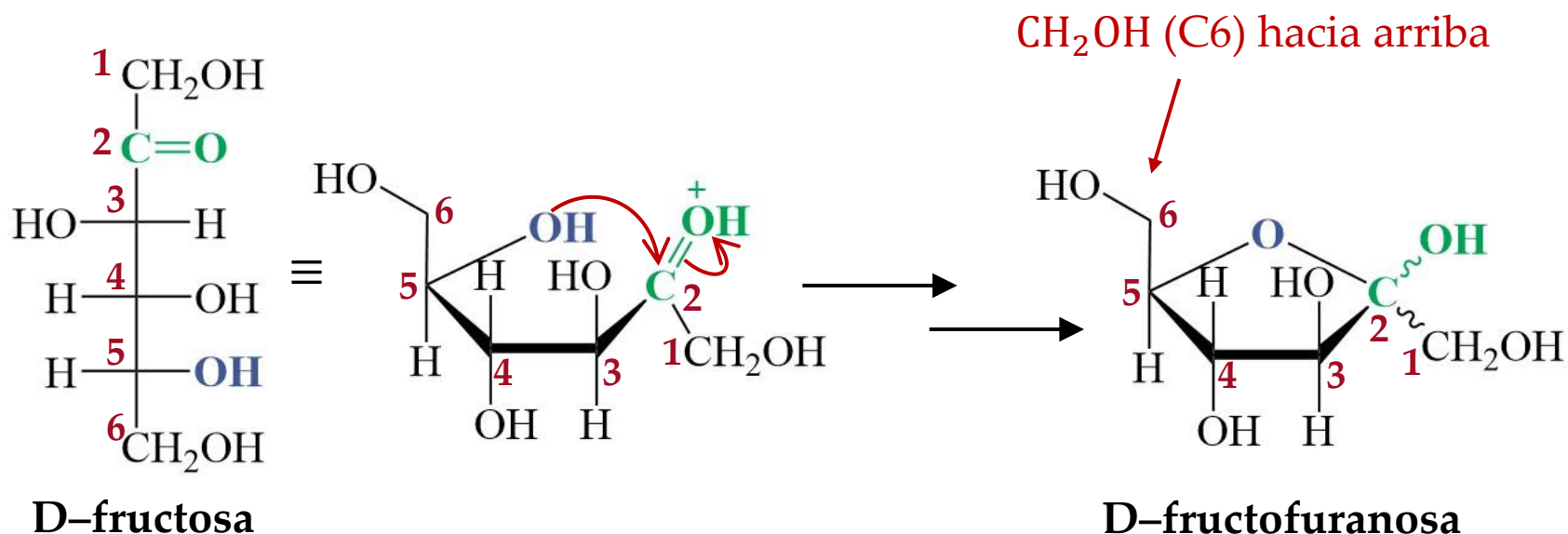
D-glucopiranososa

C1 orientado hacia abajo



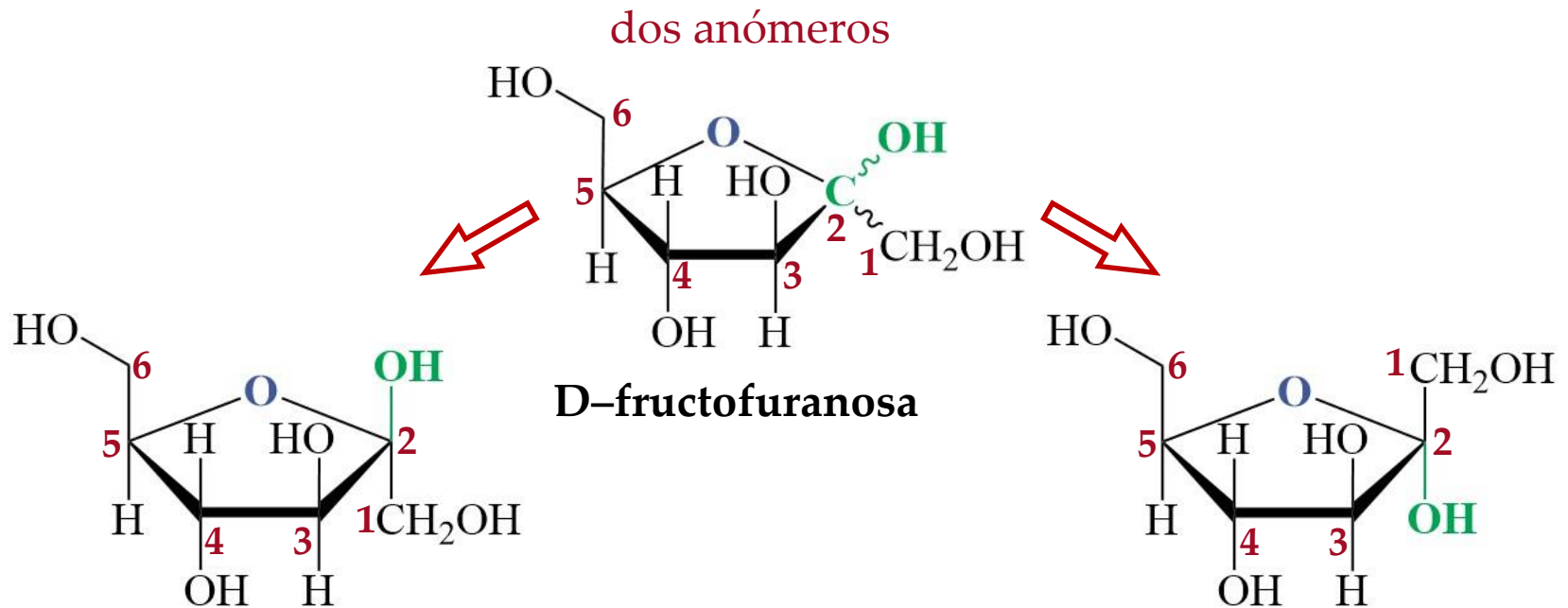
Estructura cíclica de los monosacáridos

□ *Proyección de Haworth. Furanosas*



Estructura cíclica de los monosacáridos

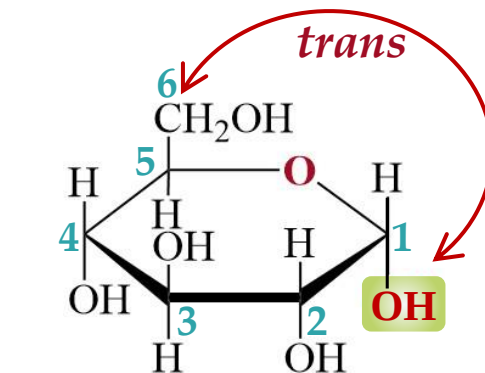
▣ *Proyección de Haworth. Furanosas*



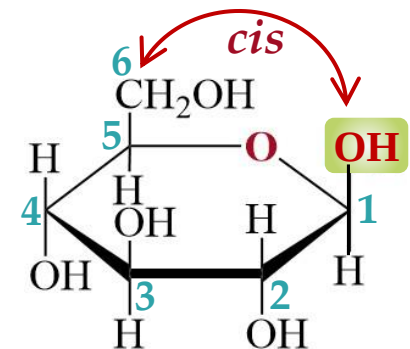
- Los anillos de 5 no están tan alejados de la coplanaridad como los de 6.
- Se presentan, generalmente, en las proyecciones planas de Haworth.

Anómeros α y β

- El C hemiacetálico es asimétrico.
- El OH anomérico puede estar situado hacia arriba o hacia abajo, dando lugar a dos anómeros (α y β).
 - Anómero α : OH anomérico en *trans* respecto al CH₂OH (C5/C6).
 - Anómero β : OH anomérico en *cis* respecto al CH₂OH (C5/C6).
 - Ej.: D-glucopiranosas:



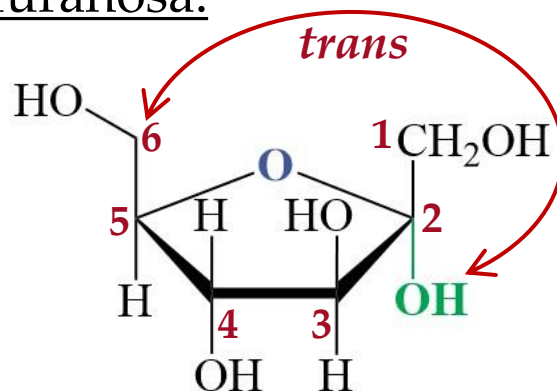
α -D-glucopiranosas



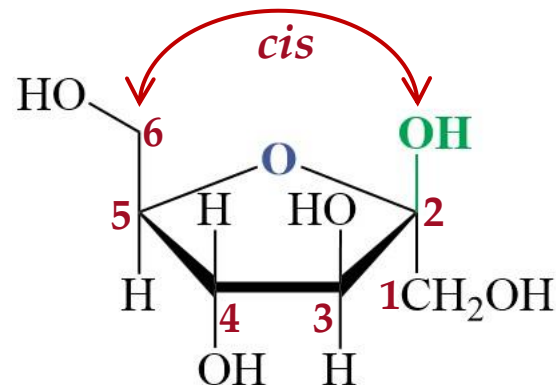
β -D-glucopiranosas

Anómeros α y β

- Ej.: D-fructofuranosa:

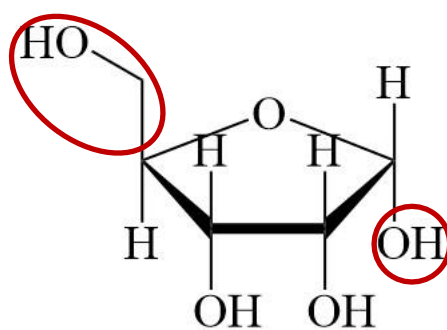


α -D-fructofuranosa

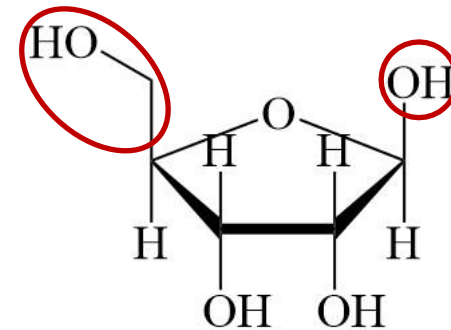


β -D-fructofuranosa

- Ej.: D-ribofuranosa:



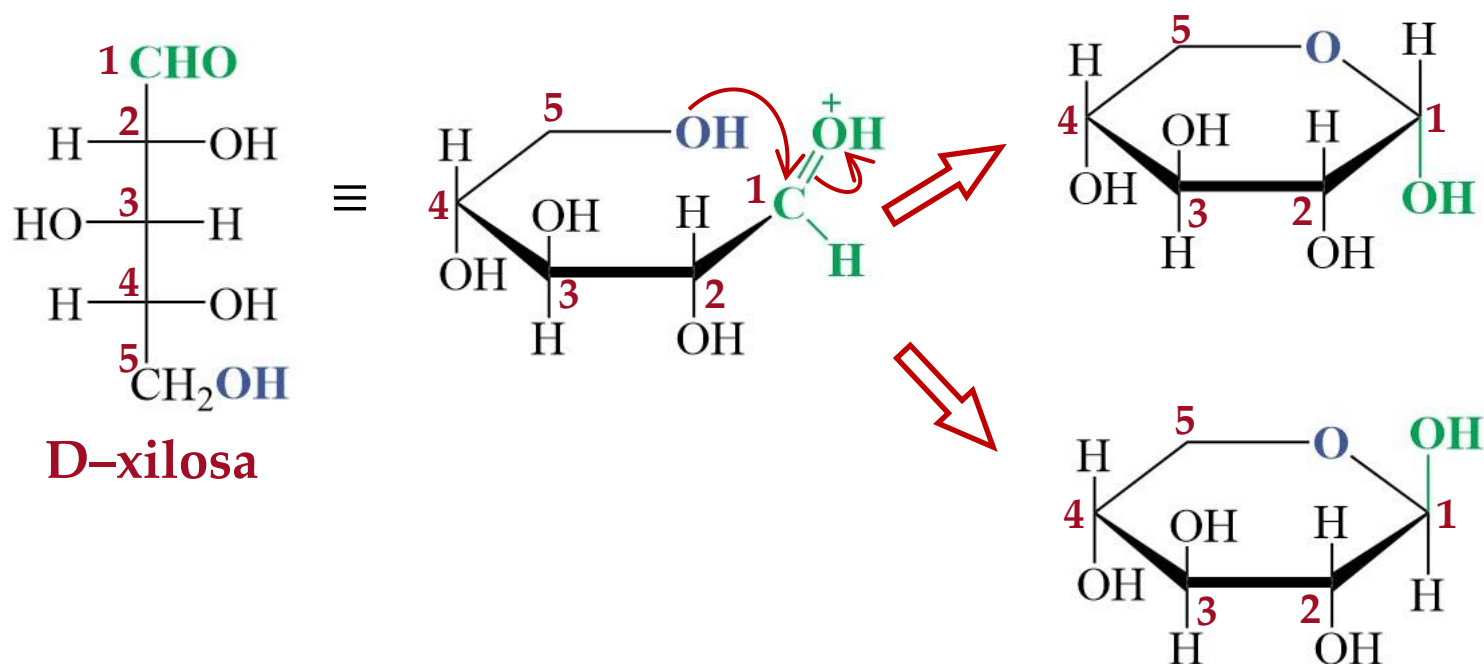
α -D-ribofuranosa



β -D-ribofuranosa

Anómeros α y β

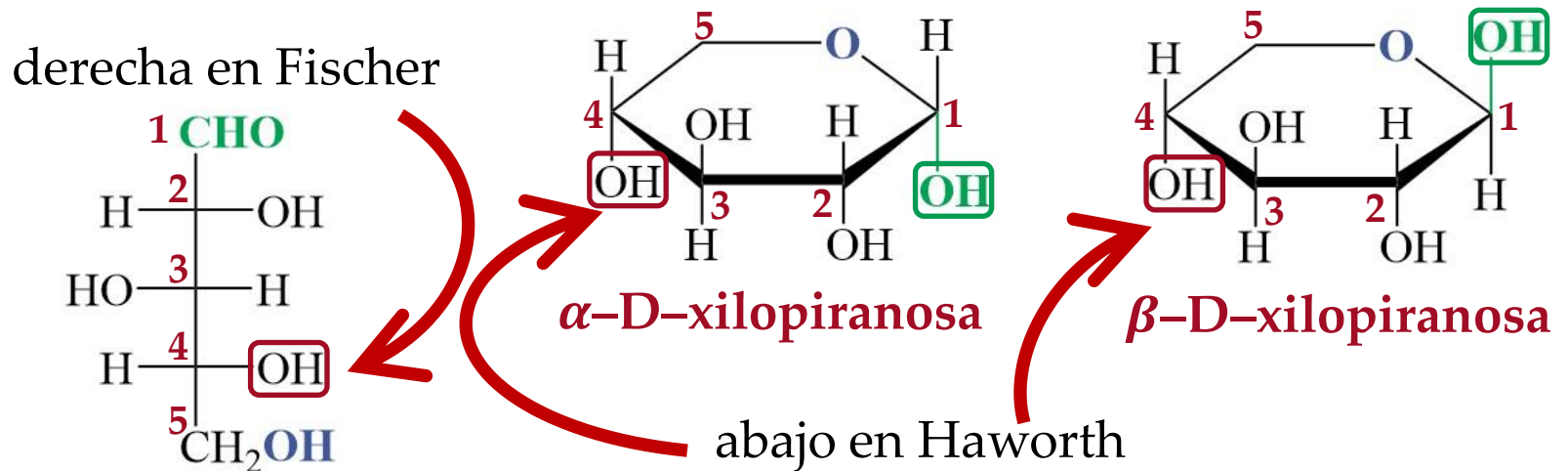
- Ej.: xilopiranosas:



¿Cuál es el anómero α y cuál el β ?

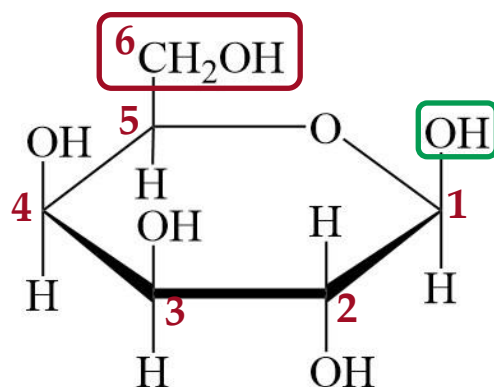
Anómeros α y β

- Ej.: xilopiranosas:
- Si el último C del azúcar forma parte del ciclo, nos fijamos en el OH del centro quiral de mayor numeración y en el OH anomérico.
 - Si están en *cis*: Anómero α .
 - Si están en *trans*: Anómero β .

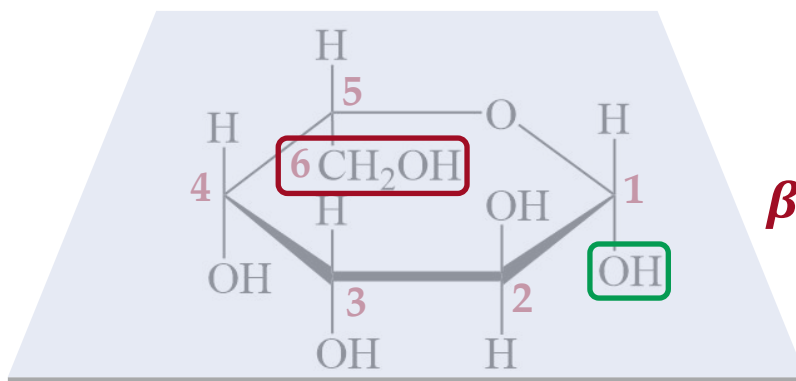


Anómeros α y β

➤ **IMPORTANTE:** La imagen especular de un azúcar D es un azúcar L, pero la del anómero α es α y no β , y viceversa.



β -D-galactopiranososa

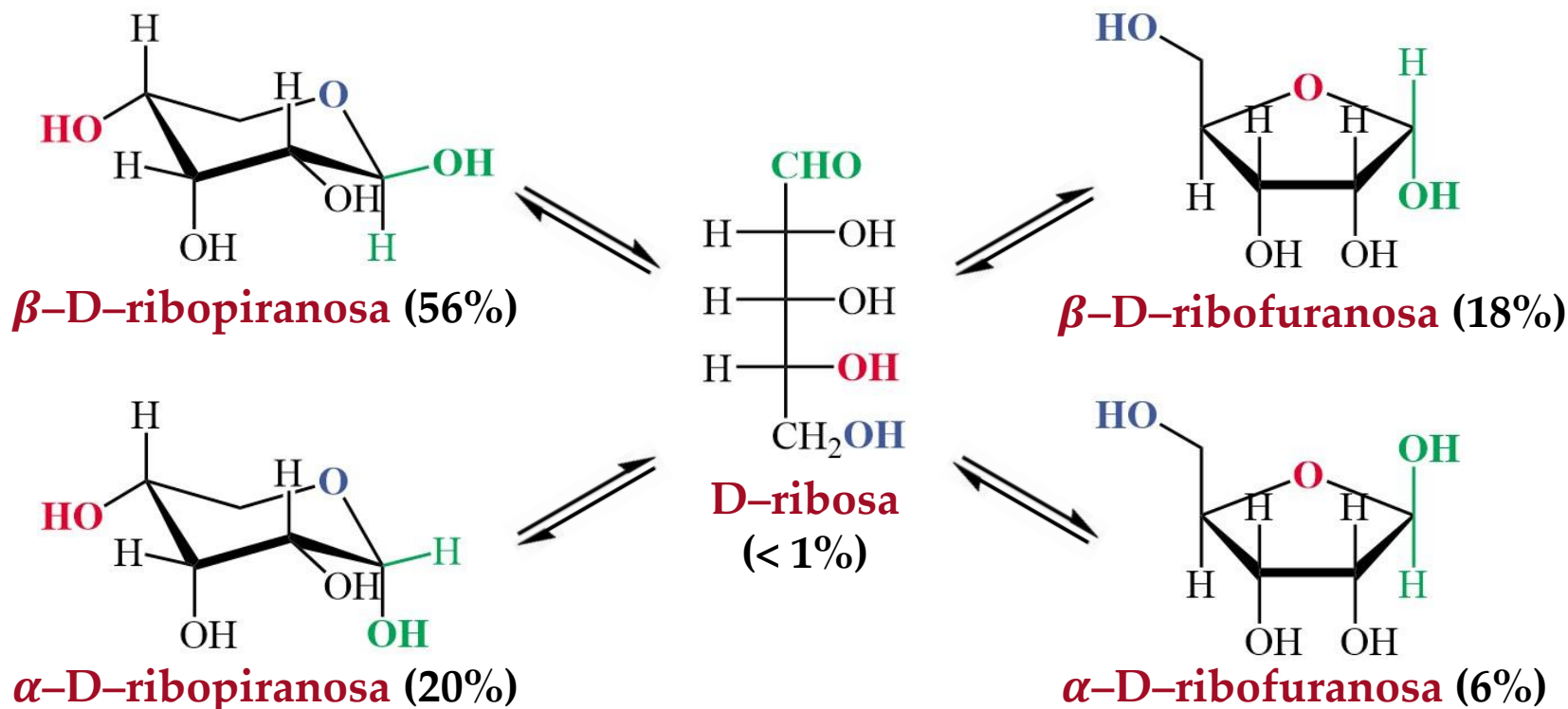


β -L-galactopiranososa

Estructura cíclica de los monosacáridos

Proyección de Haworth.

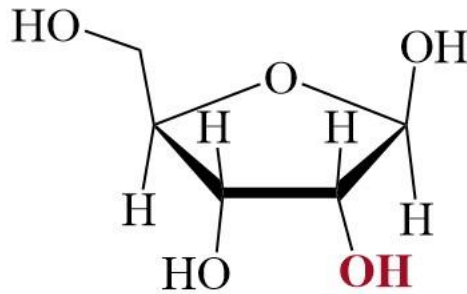
- En el equilibrio, mayor concentración de piranosas que de furanosas.
- La concentración de la forma abierta es muy pequeña.



DERIVADOS DE CARBOHIDRATOS

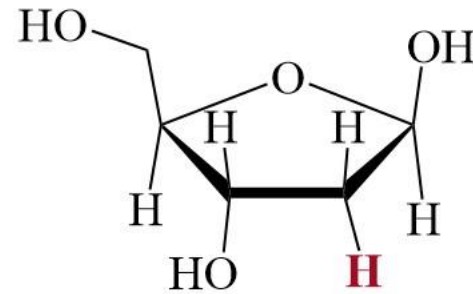
Desoxiazúcares

- Un grupo OH se ha reemplazado por un H.



D-ribosa

Presente en el RNA

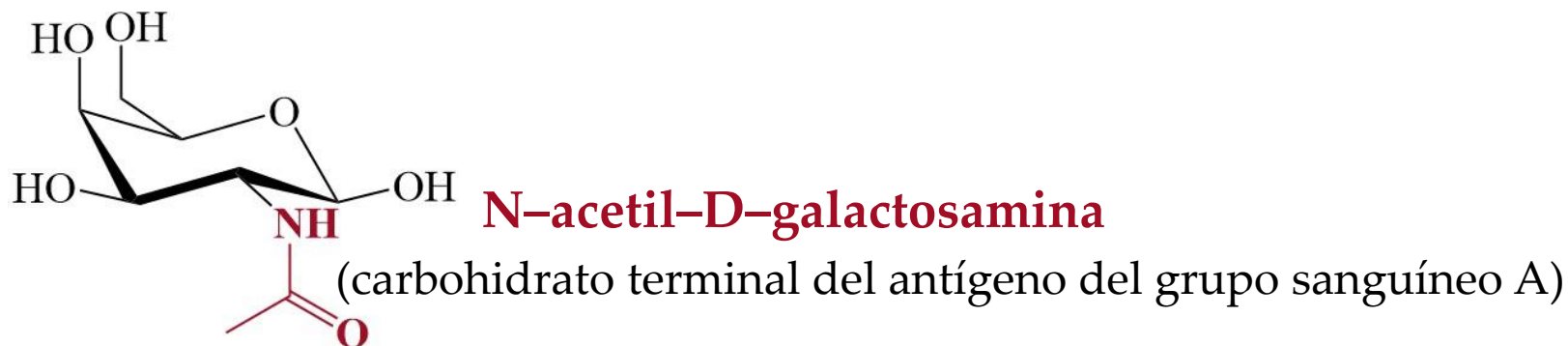
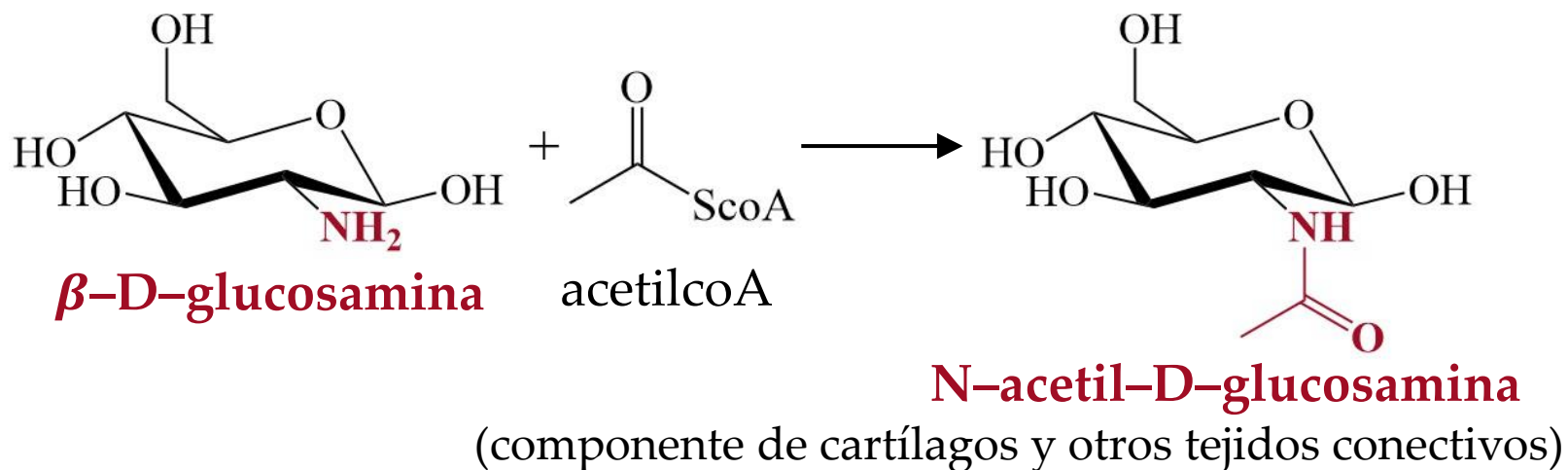


2-desoxi-D-ribosa

Presente en el DNA

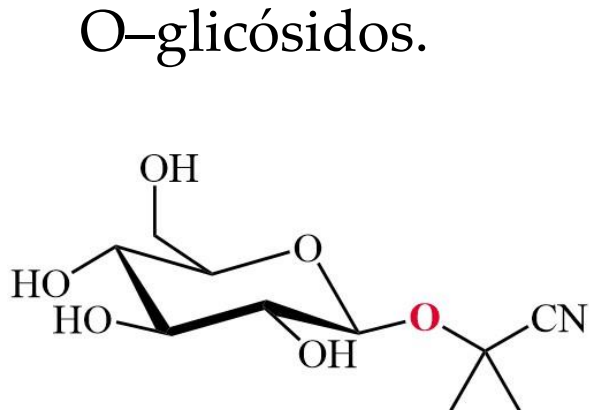
Aminoazúcares

- Un grupo OH se ha reemplazado por un grupo amino.



Glicósidos

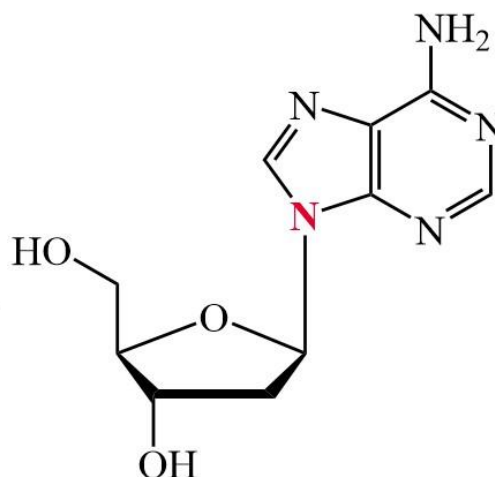
- Se sustituye el OH anomérico. Se denomina O-glicósidos, N-glicósidos, S-glicósidos, según el átomo unido al C anomérico.
- Cuando se utiliza el término sin prefijo se refiere a los O-glicósidos.



Linamarina

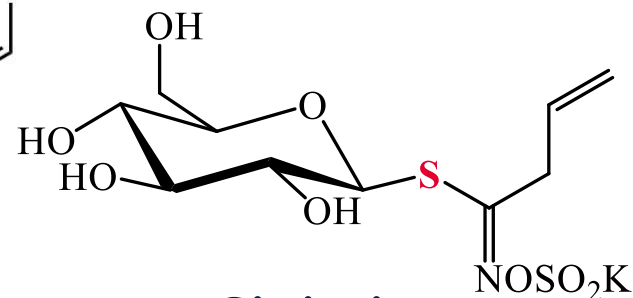
O-glicósido

(lino, mandioca, yuca,...)



Adenosina

N-glicósido
(nucleósido)



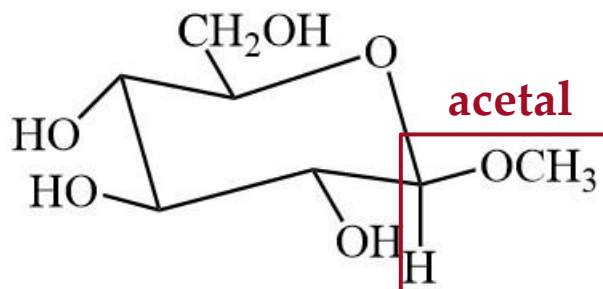
Sinigrina

S-glicósido

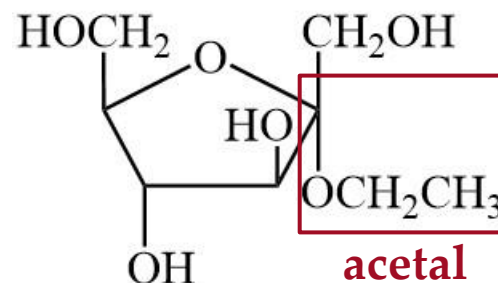
(coles de Bruselas, brócoli,
granos de mostaza negra)

Glicósidos

- ❑ Acetales cíclicos formados por la reacción de una aldosa o cetosa y un alcohol, bajo catálisis ácida.
- ❑ Existen en las formas anoméricas α y β .



β -D-glucopiranosido de metilo
(glicósido de la glucosa = glucósido)

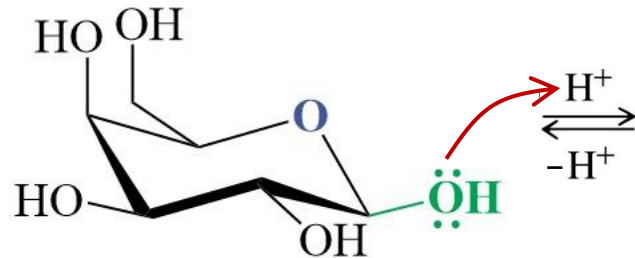


α -D-fructofuranósido de etilo
(glicósido de la fructosa = fructósido)

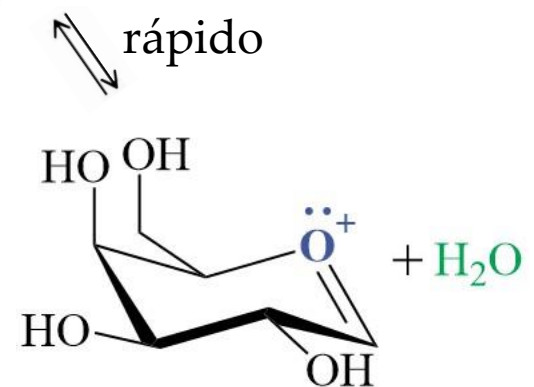
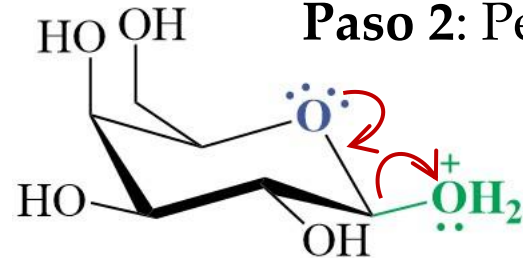
Glicósidos

Mecanismo

Paso 1: Protonación del OH del hemiacetal



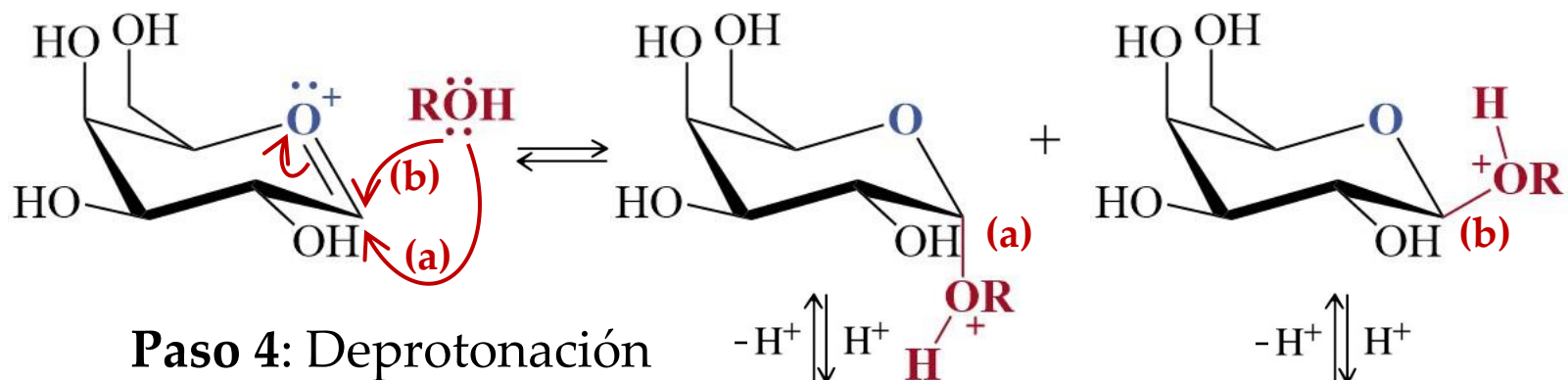
Paso 2: Pérdida de agua



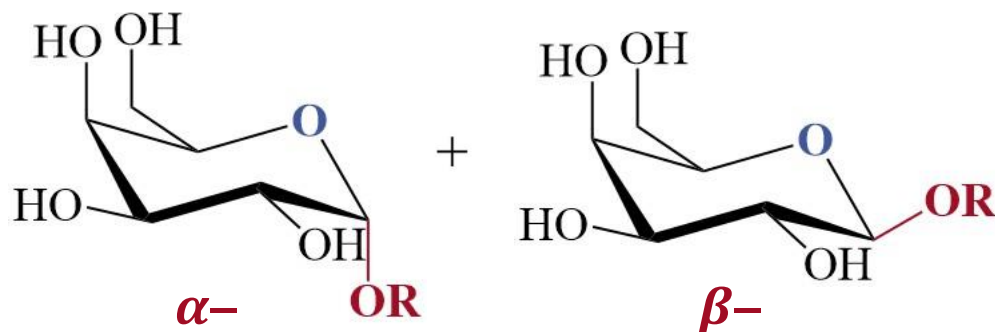
Glicósidos

Mecanismo

Paso 3: Adición del alcohol



Paso 4: Deprotonación

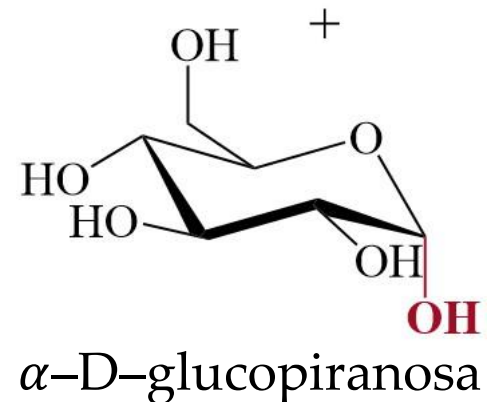
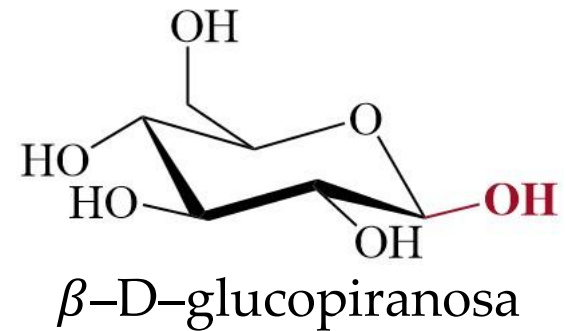
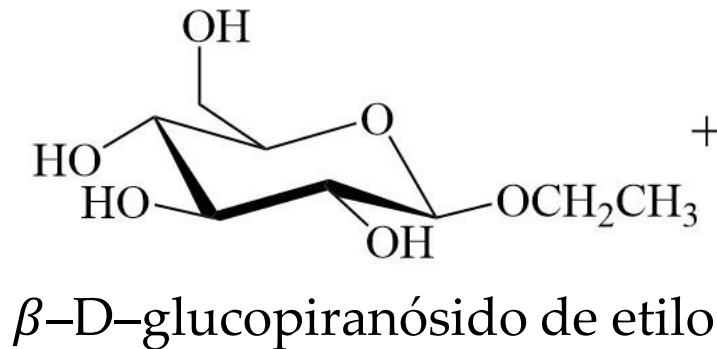


Se obtiene una mezcla de los dos glicósidos

α - D-galactopiranósido de alquilo

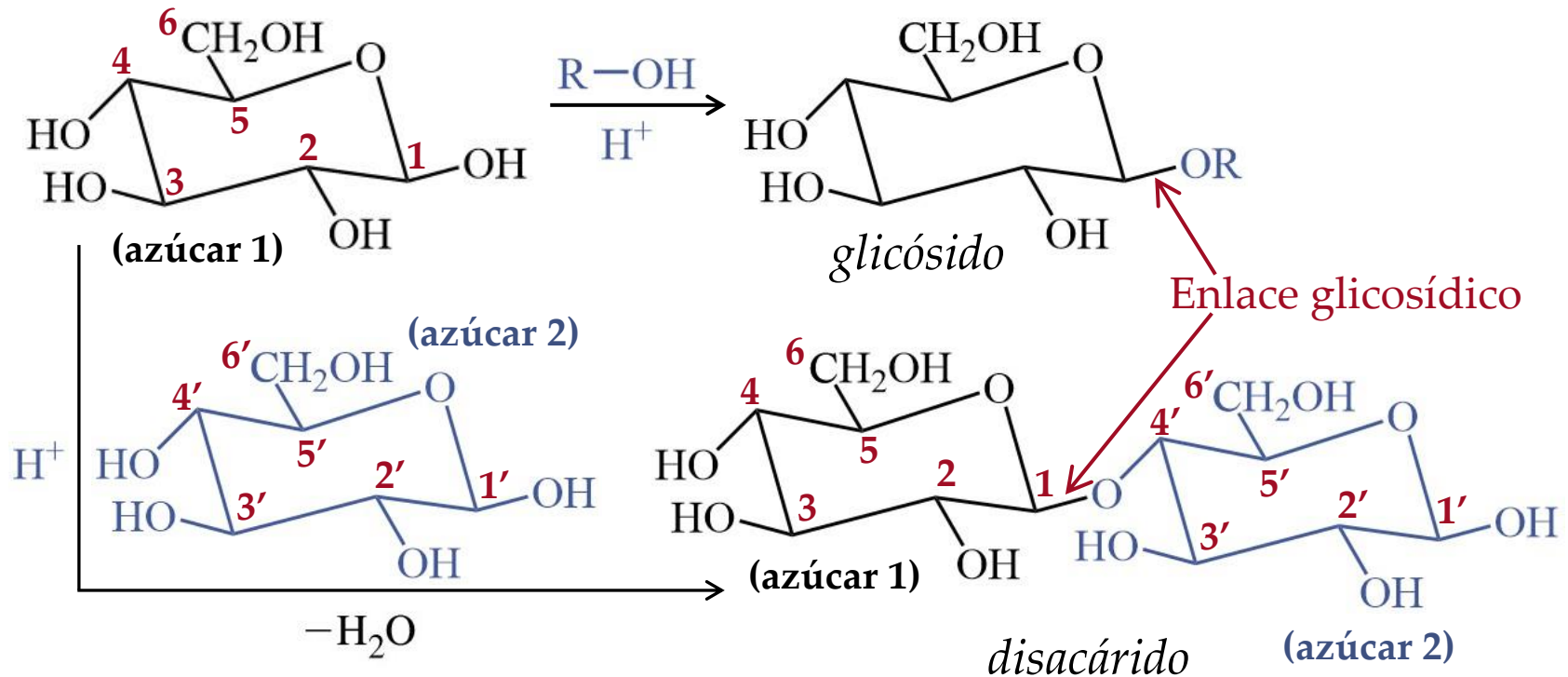
Glicósidos

- Son estables en medio neutro o básico.
- En disolución acuosa ácida se hidrolizan dando una mezcla de los dos azúcares anoméricos.



Disacáridos

- Un azúcar reacciona con un alcohol para dar una acetal llamado glicósido. Cuando el alcohol forma parte de otro azúcar este glicósido es un disacárido.



Disacáridos

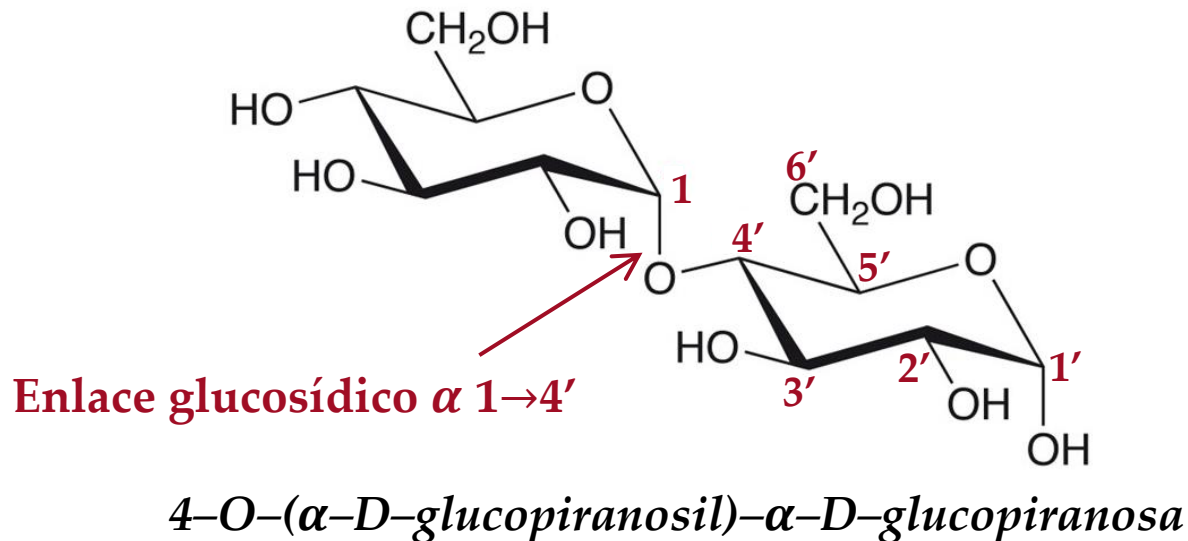
- Los disacáridos naturales se enlazan de tres formas:
 - **Enlace 1,4'**: El C anomérico del azúcar 1 se enlaza al C4 del azúcar 2.
 - El más frecuente.
 - **Enlace 1,6'**: El C anomérico del azúcar 1 se enlaza al C6 del azúcar 2.
 - **Enlace 1,1'**: El C anomérico del azúcar 1 se enlaza al C anomérico del azúcar 2.
 - Es enlace 1,2' cuando uno de los azúcares es una cetosa.

Disacáridos

□ Enlace 1,4':

■ Ej.: *Maltosa*

- Se obtiene al tratar almidón con cebada germinada (malta), en la elaboración de la cerveza.
- El C anomérico de una glucosa se une al C4 de otra glucosa.

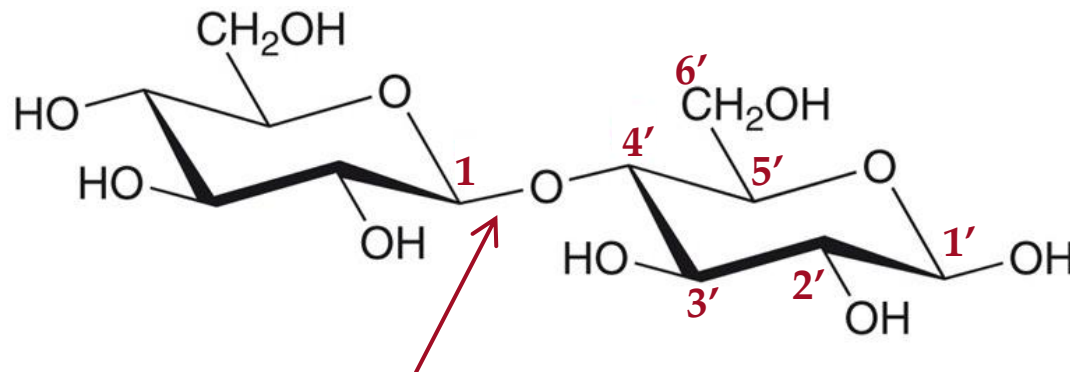


Disacáridos

□ Enlace 1,4':

■ Ej.: *Celobiosa*

- Se obtiene a partir de la hidrólisis parcial de la celulosa.
- El C anomérico de una glucosa se une al C4 de otra glucosa.



Enlace glucosídico β 1 $\rightarrow$ 4'

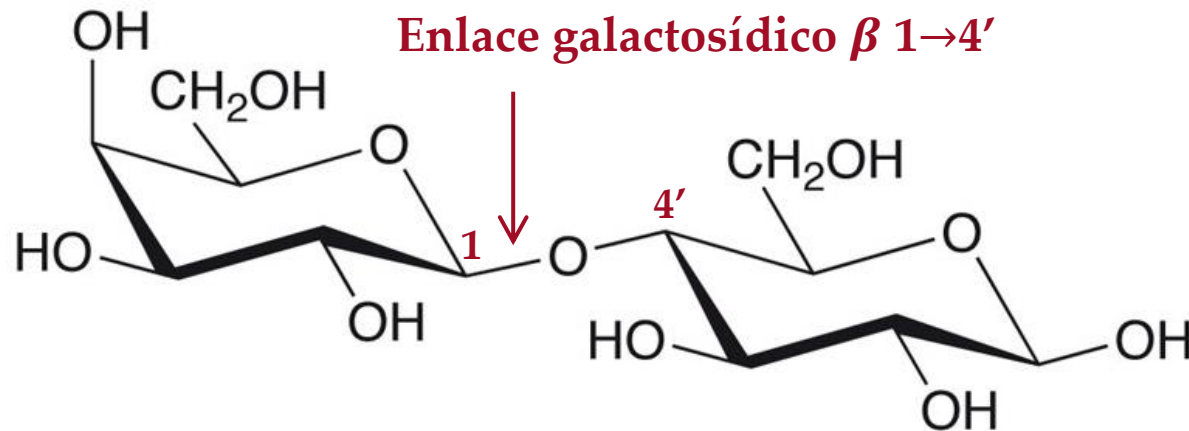
4-O-(β -D-glucopiranosil)- β -D-glucopiranososa

Disacáridos

□ Enlace 1,4':

■ Ej.: *Lactosa*

- Formada por una unidad de glucosa y una de galactosa, unidas mediante enlace β -glicosídico.



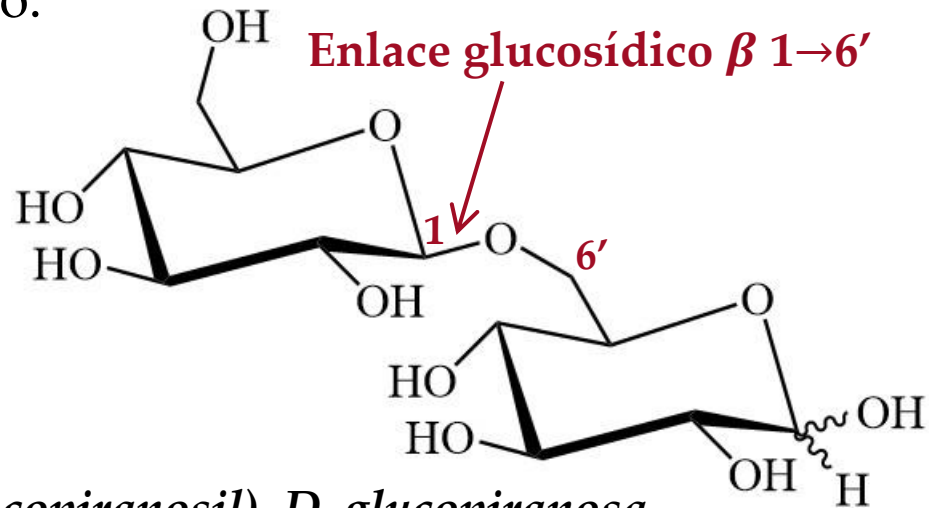
4-O-(β -D-galactopiranosil)- β -D-glucopiranososa

Disacáridos

□ Enlace 1,6':

■ Ej.: *Genciobiosa*

- Formada por dos unidades de glucosa unidas mediante enlace β -glucosídico.



6-O-(β -D-glucopiranosil)-D-glucopiranososa

- No muy frecuente en disacáridos. Se suele encontrar en las ramificaciones de los polisacáridos.

Disacáridos

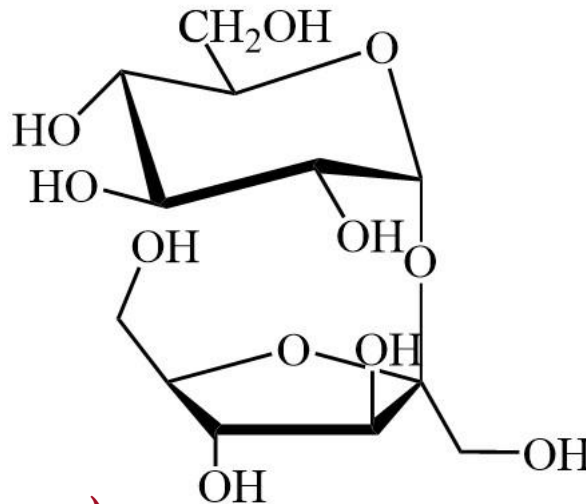
□ Enlace 1,2':

■ Ej.: *Sacarosa (Sucrosa)*

- Formada por una unidad de D-glucosa y otra de D-fructosa unidas por enlace glicosídico entre el C1 de la glucosa y el C2 de la fructosa.

glucosa
(forma de α -piranosa)

fructosa
(forma de β -furanosa)



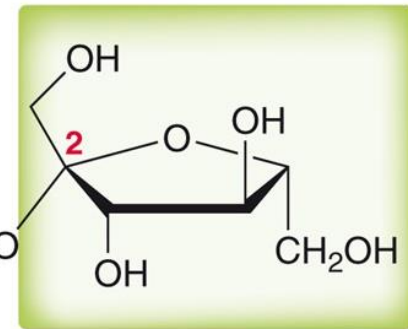
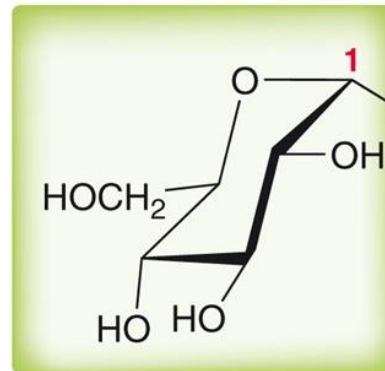
Disacáridos

□ Enlace 1,2':

■ Ej.: *Sacarosa (Sucrosa)*

- Formada por una unidad de D-glucosa y otra de D-fructosa unidas por enlace glicosídico entre el C1 de la glucosa y el C2 de la fructosa.

glucosa
(forma de α -piranosa)



fructosa
(forma de β -furanosa)

α -D-glucopiranosil- β -D-fructofuranósido
o *(β -D-fructofuranosil- α -D-glucopiranósido)*

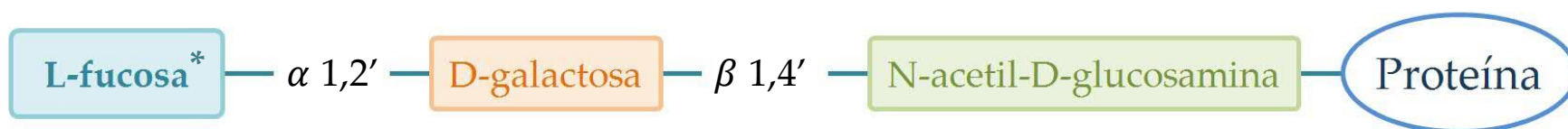
GRUPOS SANGUÍNEOS (ABO)

Grupos Sanguíneos (ABO)

- ❑ Algunos desoxi- y aminoazúcares están presentes en oligosacáridos unidos covalentemente a través de enlaces glicosídicos a grupos OH y NH₂ de proteínas.
- ❑ Actúan como marcadores bioquímicos en la superficie de las células, como ocurre con los antígenos de los grupos sanguíneos.
- ❑ El tipo de sangre (A, B, AB, O) se determina por la naturaleza del carbohidrato presente en la superficie de los eritrocitos.

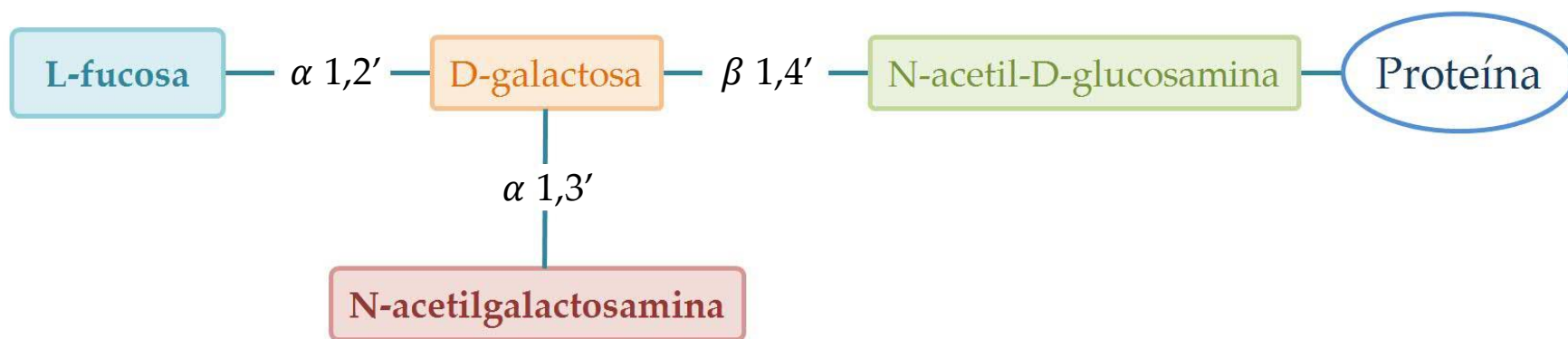
Grupos Sanguíneos (ABO)

■ GRUPO O:



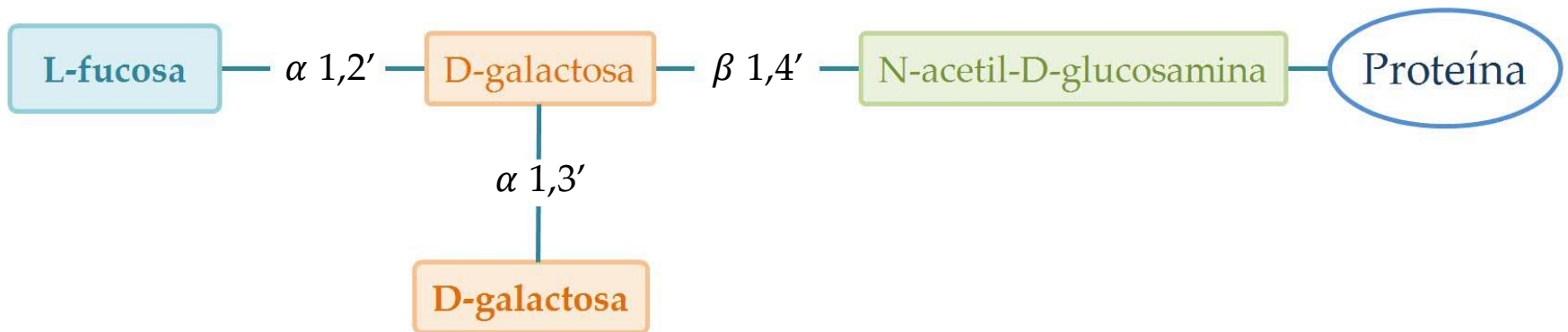
*(L-fucosa: 6-dexosi-L-galactosa)

■ GRUPO A:



Grupos Sanguíneos (ABO)

■ GRUPO B:



■ GRUPO AB:

- Tiene las estructuras de carbohidratos tanto del tipo A como del B.